

В.А. Ким, д-р техн. наук, И.В. Белова, А.А. Попкова,
Р.В. Евдокимова, Комсомольск-на-Амуре, Россия

**КИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПРИ ОТПУСКЕ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ 15X5M**

Використовуючи кількісні характеристики зображень мікроструктур і методи комп'ютерної металографії, були запропоновані комплексні показники інтерфейсу структурного стану, що базуються на термодинаміці фазово-структурних перетворень. Виконано розрахунок енергії активації процесу розкладання мартенситу гарту при відпуску з використанням запропонованих показників інтерфейсу структурного стану і наведений порівняльний аналіз цієї кінетичної характеристики, розрахованої за класичною методикою уширення дифракційної рентгенівської лінії.

Используя количественные характеристики изображений микроструктур и методы компьютерной металлографии, были предложены комплексные показатели интерфейса структурного состояния, базирующиеся на термодинамике фазово-структурных превращений. Выполнен расчет энергии активации процесса разложения мартенсита закалки при отпуске с использованием предложенных показателей интерфейса структурного состояния и приведен сравнительный анализ этой кинетической характеристики, рассчитанной по классической методике уширения дифракционной рентгеновской линии.

Using the quantitative characteristics of the images of microstructures and methods of computer metallography have been proposed performance interface integrated structural state based on the thermodynamics of the phase-structural transformations. The calculation of the activation energy of decomposition of martensite during tempering hardening using the proposed indicators of the structural state of the interface and the comparative analysis of the kinetic characteristics calculated by the classical method of broadening of X-ray diffraction lines.

Термическая обработка сталей и сплавов формирует структурное состояние материала, обеспечивающее его физико-механические и эксплуатационные свойства. Превращения при термической обработке связаны с разложением одних структур и образованием других. Из всех термических структурных превращений не многие поддаются строгому количественному описанию, к числу таковых можно отнести разложение аустенита на феррит и цементит при охлаждении, который можно представить в виде С-образной диаграммы. С-образные диаграммы строятся на основе кинетических кривых разложения аустенита, количественно описываемых по концентрации ферритно-цементитной фазы, магнитным характеристикам, dilatометрии и другим показателям [8, 9]. Сложность количественного описания кинетики структурных изменений объясняется отсутствием надежных количественных показателей структурного состояния материала, которые бы легко фиксировались в процессе обработки.

Изображение микроструктуры с формальной точки зрения представляет геометрическое множество упорядоченных и неупорядоченных объектов,

несущих информацию об определенной структурной и фазовой составляющей. Совокупность геометрических объектов, максимально отображающих особенность структурной организации, можно отнести к интерфейсу структурного состояния. С развитием компьютерных технологий обработки изображений интерфейс структурного состояния поликристаллического материала может быть представлен с помощью набора числовых показателей, в частности, среднего размера кристаллита, суммарного количества всех зерен на единичной площади шлифа, фрактальной размерностью и т.п. [1, 2, 3]. Используя указанные показатели можно количественно описать структурные изменения при пластической деформации и термической обработке, и это открывает новые возможности для количественного анализа кинетики структурных превращений.

О структурных превращениях судят по изменению формы и размеров кристаллитов, а этот процесс определяется активностью миграции границ зерен. Структура границ зерен и раздела фаз во многом остается нераскрытой, но согласно общепризнанным представлениям она представляет комбинацию упорядоченно ориентированных дислокаций с аморфной фазой. Геометрические размеры и степень когерентности границы определяются углом разориентации смежных кристаллитов, от которых зависит их подвижность или скорость миграции. Изменение формы зерен и миграция границ при пластической деформации происходит преимущественно за счет скопления дислокаций, а при термическом воздействии за счет их переползания. Элементарным актом переползания дислокации является приставивание к дислокации атома матрицы или примеси, в результате чего происходит увеличение разорванной экстраатомарной плоскости, что адекватно смещению дислокации на один шаг, равный параметру решетки [4]. Этот механизм носит диффузионный характер, поэтому с повышением температуры активность миграции границ возрастает.

В качестве количественного показателя для описания состояния границ зерен можно использовать суммарную длину периметра всех кристаллитов на единичной площади поверхности шлифа (удельная длина границ), тогда активность миграции границ можно оценить по скорости изменения их удельной длины. Современные технологии обработки изображений позволяют с помощью специальных программ легко определять этот параметр [5].

Удельная длина границ характеризует величину свободной энергии структурного состояния, которая аккумулируется в виде поверхностной энергии границ раздела. Следовательно, чем выше удельная длина границ, тем больше величина свободной энергии. Удельную длину границ следует различать от плотности границ, которая рассчитывается как отношение периметра зерна к его площади в плоскости сечения шлифа [5]. Плотность границ характеризует структурно-энергетическое состояние отдельного зерна, а удельная

длина границы является одним из показателей структурного состояния материала в целом.

Удельная длина границ и плотность границ принимают высокие значения с уменьшением размера зерна и повышением степени развитости границы. Под развитостью границы понимают ее отклонение от прямой линии.

В статье представлены результаты исследований по структурным превращениям низкоуглеродистой жаростойкой стали 15X5M при закалке, отпуске и отжиге с использованием количественных показателей интерфейса структурного состояния.

Методика исследования.

Исследуемые образцы имели кубическую форму с размером ребра 10 мм из стали 15X5M. Нагрев образцов производили в муфельной печи СНОЛ. Режимы термообработки представлены в таблице 1.

Для идентификации микроструктуры травление шлифов производили 4% азотной кислотой в этиловом спирте. Микроструктуру исследуемых материалов определяли с помощью металлографического микроскопа Микро-200 при 400-х кратном увеличении. Оцифрованные фотографии обрабатывали программой Image.Pro.Plus.5.1. Обработка изображений предусматривала следующие процедуры: корректировку резкости, калибровку в соответствии с кратностью увеличения, снятие контрастной маски, выделение границ, определение длины периметра каждого объекта и расчет удельной длины границ.

Таблица 1 – Режимы термической обработки

№ п/п	Вид термо-обработки	Температура нагрева, °С	Время выдержки, т, мин	Охлаждающая среда	Микро-структура
1	Закалка	880	15	Вода	Мартенсит
2	Отжиг	880	15	В печи	Феррит и перлит
3	Отпуск	650	15 30 60 120	Вода	Троостит
4	Отпуск	500	15 30 60 120	Вода	Сорбит

После снятия контрастной маски все микроструктурные объекты становятся светлыми или темными. Светлые объекты представляют остаточный аустенит в структуре закаленной стали и феррит в структуре отпущенной и отожженной стали. Разложение мартенсита при отпуске и отжиге заключается в выделении феррито-цементитной фазы разной степени дисперсности, который проявляется как темный объект. К темным объектам можно также

отнести границы зерен и различные концентраторы напряжений, которые после травления идентифицируются как точечные образования. Учитывая изложенное, кинетику структурных изменений при распаде закаленной структуры оценивали по изменению длины границ темных объектов.

Удельная длина границ определяли по формуле:

$$q = \frac{\sum p_i}{S} \quad (1)$$

где p_i – длина периметра i -го темного объекта; S – площадь поверхности шлифа, зафиксированная фотоснимком.

Площадь поверхности S постоянна для каждой кратности увеличения, в частности при 400-х кратном увеличении она составляла $280 \times 250 \text{ мкм}^2$. Все эксперименты проводились при многократном повторении, полученные результаты оценивались статистически.

По временной зависимости изменения удельной длины границ зерен рассчитывалась скорость протекания структурных изменений по формуле:

$$\Delta q = \frac{q - q_0}{\Delta t} \quad (2)$$

где Δq – изменение удельной длины границ за период времени изотермической выдержки Δt .

Результаты и их анализ.

На рис. 1 приведены микроструктуры после закалки и отжига. Сталь 15X5M после закалки имеет основную структуру мартенсита, в которой присутствует верхний бейнит и остаточный аустенит. Это указывает на возможные высокие внутренние напряжения, возникающие за счет разницы удельных объемов упомянутых структур. Мартенситная структура характеризуется субмелкозернистостью, состоящей из отдельных слоев, стыковка которых между собой происходит по двойниковым границам.

Крупные светлые образования представляют остаточный аустенит, объемная доля которых составляет 15...20%. Наличие бейнита является результатом процессов отпуска, сопутствующих мартенситным превращениям.

В закаленной структуре наблюдается множество точечных объектов, которые можно идентифицировать как субмикрорегиональные концентраторы напряжений. Распределение таких объектов носит неупорядоченный характер, поэтому в качестве количественной меры интерфейса структурной организации их использование ограничено.

Микроструктура после отжига представляет крупнозернистую феррито-перлитную смесь, характерную для низкоуглеродистых сталей, в которой также присутствуют точечные объекты. Некоторые границы между зернами состоят из отрезков, образующих штрих пунктирную линию, что является признаком ее высокой когерентности по отношению к кристаллографической ориентации смежных кристаллитов. После снятия контрастной маски темные

объекты представляют границы зерен, субмикромасштабные концентраторы напряжений и перлитные кристаллиты, формирующиеся как продукты разложения аустенита при отжиге. Следовательно, кинетику процесса разложения аустенита можно анализировать по характеру изменения темных объектов, и такой подход принципиально применим к разложению мартенсита при отпуске.

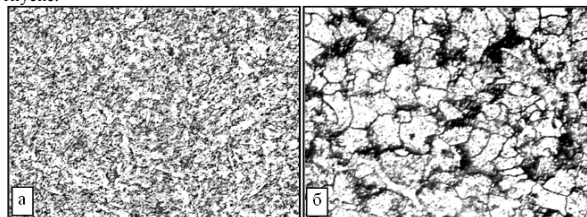


Рисунок 1 – Микроструктура стали 15X5M (x400) после а – закалки, б – отжига

Разложение мартенсита в процессе отпуска закаленной стали делит на несколько стадий [8, 9]. В течение первого периода происходит релаксация внутренних напряжений, остаточный аустенит превращается в мартенсит и формируется стабильная закаленная структура. По завершении первой стадии удельная длина границ резко повышается за счет разложения относительно крупных зерен остаточного аустенита. Так, если после закалки в воде удельная длина границ составила $q = 0,2903 \text{ мкм}^{-1}$, то через 15 минут выдержки при 500 и 650°C она увеличилась соответственно до $0,3364 \text{ мкм}^{-1}$ и $0,4554 \text{ мкм}^{-1}$. Однако, образующиеся при этом границы раздела не отличаются высокой развитостью.

Второй период связан с разложением мартенсита на феррито-цементитные фазы. Этот период является длительным по времени и завершается по мере полного разложения мартенсита. В зависимости от температуры и длительности отпуска феррито-цементитная фаза приобретает различную дисперсность, именуемую как троостит и сорбит, и этот процесс носит взаимосогласованный характер.

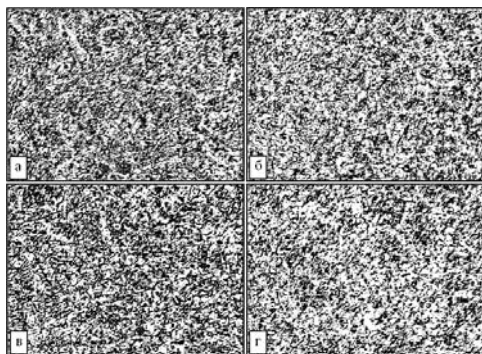


Рисунок 2 – Микроструктура стали 15X5M (x400), образованная при температуре отпуска 500°C и времени выдержки: а – 15 мин; б – 30 мин; в – 60 мин; г – 120 мин

Третий период связан с рекристаллизацией, приводящей к развитию разнородных зерен феррита и перлита. Длительность этого периода неограниченна, так как процесс рекристаллизации не имеет завершения, а скорость структурных изменений мала. Поэтому рекристаллизация на температурах отпуска не представляет практический интерес, и эту термическую операцию производят при более высоких температурах, близких к температуре полиморфных превращений [6]. После длительности отпуска 120 минут видны крупные ферритные зерна, имеющие более округлую форму.

На рис. 2 и 3 представлены микроструктуры стали на разной стадии разложения мартенсита при температурах отпуска 500 и 650°C . Приведенные структуры, соответствующие одной и той же температурной выдержке, визуально мало отличаются друг от друга, но компьютерная обработка изображений раскрывает их ощутимые различия, заключающиеся в следующем.

Светлые микроструктурные объекты, сформированные при более высоких температурах отпуска, располагаются небольшими скоплениями, они крупнее по размерам и имеют более «изрезанные» границы, что в итоге проявляется в повышенной величине удельной длины границы.



Рисунок 3 – Микроструктура стали 15X5M (x400), образованная при температуре отпуска 650°C и времени выдержки: а – 15 мин; б – 30 мин; в – 60 мин; г – 120 мин

В общем случае с повышением длительности температурной выдержки происходит разложение двойниковых границ и укрупнение микроструктурных объектов с развитыми границами, в результате чего наблюдается повышение удельной длины границ (q). При дальнейшей температурной выдержке зерна приобретают округлую форму, что указывает на начало процесса рекристаллизации. С повышением температуры отпуска указанные процессы протекают более активно, а процесс рекристаллизации начинает проявляться раньше.

Разложение мартенсита при отпуске связано с релаксацией химического потенциала или снижением свободной энергии структурного состояния, в основе которого лежат процессы переноса энергии и массы вещества [7, 8]. Временная зависимость удельной длины границ в период активной фазы разложения мартенсита носит возрастающий характер, которая по мере уменьшения содержания мартенсита должна стабилизироваться, а с началом рекристаллизации должна снижаться. На рис. 4 показана кинетика изменения плотности границ в активной фазе разложения мартенсита, когда процесс еще далек от стадии стабилизации.

Развитие зеренной структуры и миграция границ при тепловом воздействии связаны с перемещением дефектов кристаллического строения. Переполюсование дислокаций происходит за счет присоединения к разорванной экстраплоскости диффундирующего атома. Механизмы перемещения дефектов кристаллического строения при тепловом воздействии носят термоактивационную природу, каждый из которых определяется своей

энергией активации [3, 6]. Тогда количественную характеристику изменения зеренной структуры при тепловом воздействии можно представить в виде уравнения Аррениуса:

$$q = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{q_0}{q} \right) = \frac{E}{RT} \quad (3)$$

где E – энергия активации; t – длительность процесса; T – абсолютная температура; R – газовая постоянная; q_0 и p – постоянные характеризующие скорость протекания структурных изменений.

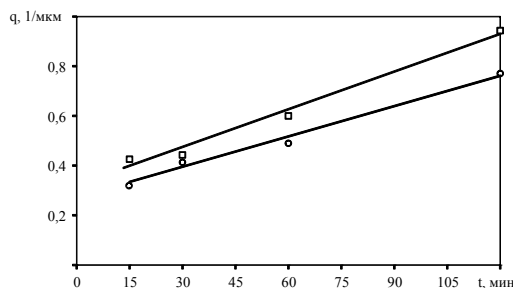


Рисунок 4 – Изменение плотности границ от длительности нагрева при отпуске: а – 500°C, б – 650°C

На рис. 4 приведены изменение плотности границ от длительности и температуры процесса отпуска. Характер временной зависимости показывает, что предэкспоненциальная величина линейно зависит от времени, поэтому можно принять $n = 1$. На основании полученных результатов вычисленная энергия активации составила $E=18128,5$ Дж/моль.

В таблице 2 приведены результаты расчета параметров уравнения Аррениуса, рассчитанные по уширению дифракционной рентгеновской линии ферритной структуры (112), приведенных в [8].

Таблица 2 – Значения параметров уравнения Аррениуса, рассчитанные по данным [8]

Параметры уравнения Аррениуса	Концентрация углерода, %						
	0,11	0,22	0,31	0,38	0,53	0,63	0,91
E , Дж/моль	7210	7968	8255	8887	9661	9982	10499
V_0 , мм	0,3996	0,3717	0,3705	0,3394	0,2986	0,2812	0,2647

Энергии активации, рассчитанные по ширине дифракционной рентгеновской линии и изменению удельной длины границ, не значительно отличаются в большую сторону, хотя относятся к величинам одного порядка. Энер-

гия активации, вычисленная по результатам рентгеноструктурного анализа, учитывает только изменения, происходящие в ферритной структуре, поэтому ее численное значение почти в два раза ниже энергии активации, определенной по изменению количественного показателя интерфейса структурного состояния. Изменение удельной длины границы учитывает процессы, происходящие в структурной организации, поэтому эта характеристика структурной организации несет более полную информацию.

Заключение.

Для математического описания кинетики структурных превращений используют различные количественные структурные характеристики, большинство из которых относят к трудно-измеряемым в методическом отношении. С развитием программных продуктов обработки изображений и вычислительной техники металлография становится компьютерной, позволяющей изображения микроструктур представлять в виде набора числовых показателей. При этом сама микроструктура представляется как множество геометрических объектов, каждый из которых отображает определенную структурную компоненту и характеризуется количественно. Интерфейс структурного состояния представляет совокупность количественных показателей, наиболее полно отражающих структурную организацию материала.

Количественные показатели интерфейса структурного состояния, отражающие изменение границ зерен и раздела фаз, можно использовать для описания структурных превращений при термической обработке и пластической деформации. Структурные превращения термического характера, связанные с развитием и миграцией границ зерен и раздела фаз, могут быть количественно оценены суммарной длиной границ или ее удельной величине.

Характер температурного и временного изменения удельной длины границ позволяет описать кинетику разложения мартенсита при отпуске и считать энергетические показатели этого процесса.

Список использованных источников: 1. Панин В.Е. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Т.1 / под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, Сиб РАН, 1995. – 298 с. 2. Балахонов Р.Р. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Балахонов Р.Р. и др., отв. ред. В.Е. Панин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с. 3. Кристиан Дж. Термодинамика и общая кинетическая теория / Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. 810 с. 4. Новиков И.И. Кристаллография и дефекты кристаллического строения / Новиков И.И., Розин К.М. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с. 5. Ким В.А. Количественный структурно-энергетический анализ термообработки конструкционной стали / Ким В.А., Петров В.В. и др. – Металловедение и термообработка металлов. № 4, 2010. – с. 24 – 26. 6. Марвина Л.А. Диффузионные процессы и деградация структуры в металлах / Марвина Л.А., Марвин В.Б. – Владивосток – Благовещенск: Дальнаука – Изд-во АмГУ, 1996. – 276 с. 7. Мерер Х. Диффузия в твердых телах / Мерер Х. Пер с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект». 2001. – 536 с. 8. Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска / Курдюмов Г.В. – М.: Металлургия, 1960. – 64 с. 9. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали / Бернштейн М.Л., Рахштад А.Г. – Справ. В 3-х т. Т.П. Основы термической обработки. – М.: Металлургия, 1983. 368 с.

Поступила в редакцию 15.06.2012